

INDOLENINE AND THIACYANINE DYESTUFF

Patent number: JP59217761
Publication date: 1984-12-07
Inventor: FUNAKOSHI HITOSHI; others: 02
Applicant: NIHON KANKOU SHIKISO KENKYUSHO:KK
Classification:
 - international: C09B23/01
 - european:
Application number: JP19830092102 19830524
Priority number(s):

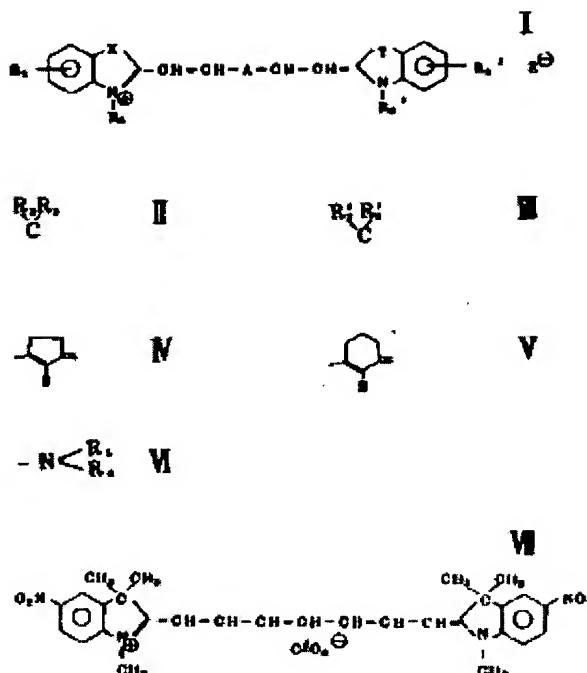
Abstract of JP59217761

NEW MATERIAL: A compound of formula I [X is formula II; Y is formula III or S; R1 and R'1 are nitro, alkylsulfonyl or cyano; R2, R3, R'2 and R'3 are alkyl, R2R3 and R'2 R'3 may form a ring; R4 and R'4 are (substituted) alkyl; A is -CH= CH-CH= or formula IV or V; B is halogen or formula VI; R5 and R6 are (substituted) alkyl or phenyl; Z<> is acid anion].

EXAMPLE: 1,3,3,1',3',3'-Hexamethyl-5,5'-dinitroindotricarbocyanide perchlorate of formula VII.

USE: A sensitizer for polyvinylcarbazole and direct type electrophotography.

PREPARATION: For example, 1,2,3,3-tetramethyl-5-nitroindolenium methosulfate and pentadienedianil are heated in acetic anhydride on a hot water bath to give the exemplified compound.



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—217761

⑤Int. Cl.³
 C 09 B 23/01

識別記号 庁内整理番号
 6785—4H

⑥公開 昭和59年(1984)12月7日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑦インドレニンおよびチアシアニン色素

⑧特 願 昭58—92102
 ⑨出 願 昭58(1983)5月24日
 ⑩發明者 舟越仁
 岡山市田益951番地53

⑪發明者 中原正和
 倉敷市玉島乙島6656番地
 ⑫發明者 小林精子
 岡山市藤田666番地55
 ⑬出願人 株式会社日本感光色素研究所
 岡山市下石井1丁目2番3号

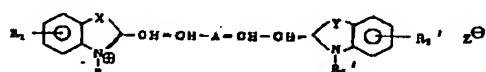
明細書

およびチア

1 発明の名称 インドレニン・チアニン色素

2 特許請求の範囲

一般式



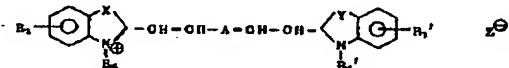
(式中XはR₁R₂又はSを表わし、YはR₃R₄又はSを表わす。R₁、R₂はニトロ基、アルキルスルホニル基またはシアノ基を表わし、R₃、R₄、R₁'、R₂'は同一又は異なるアルキル基を表わし、R₁R₂、R₁'R₂'で環を形成してもよい。R₃、R₄は置換基を有し又は有せざるアルキル基を表わし、Aは-CH=CH-CH=、又はから選ばれ、Bはハロゲン又は-N<sup>R</sub>_{R'}を表わし、R₁、R₂は置換基を有し又は有せざるアルキル又はフェニル基を表わし、Z⁺は酸陰イオンを表わす)で示されるインドレニン色素。

3 発明の詳細な説明

本発明は下記の一般式に示される如くインドレ

チアニン

ニン核に適当な電子吸引性基を有し且近赤外領域に極大吸収波長を有する文献未載の新規色素を提供するものである。



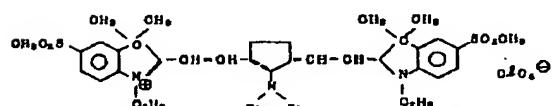
式中R₁、R₁'はニトロ基、アルキルスルホニル基またはシアノ基を表わす。アルキルスルホニル基は炭素数1個から8個が適当である。XはR₁R₂又はSを表わし、YはR₃R₄又はSを表わす。R₁、R₁'、R₃、R₄は同一又は異なるアルキル基で炭素数1個ないし6個が望ましく、R₁R₂、R₁'R₂'で環を形成してもよい。R₃、R₄は炭素数1個から25個の置換基を有し又は有せざるアルキル基を表わし、置換基としてはアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハイドロキシ基、スルフォキシ基、アシルオキシ基、フェニル基が好ましい。Aは-CH=CH-CH=、又はから選ばれBはCl、Brなどのハロゲン又は-N<sup>R</sub>_{R'}を表わし、R₁、R₂は置換基を有し又は有せざるアルキル基又はフェニル

基を含む。R₁、R₂はお互に同一又は異つていてもよく、フェニル基の置換基としてはハロゲン、アルキル基、アルコキシ基が好ましい。Z[⊖]はハロゲン、アルキル硫酸基、アリルスルfonyl基、パークロレート、テトラフルオロボレートの様な酸陰イオンを表す。着色素の応用としては電子写真(例えばポリビニルカルバゾールの増感剤として、特に直接式電子写真に用いて地着色のないものを作製することが可能である)又はフィルターカー色素等として有用なものである。本発明色素の製造には従来この分野で知られている各種の製造法を応用することが出来る。即ちイントレニン核を直鎖のメチレン基で結合した色素はペンタジエンジアニル又はその塩を使用することによって製造することが出来、メチレン鎖上にシクロアルカン環を有するものは環の両端にアニリノメチレン基を有する中間体を使用すること等により製造することが出来る。

次に実施例を挙げて説明する。

実施例 1 1、3、3'、1'、8'、8'-ヘキサメテ

- 3 -



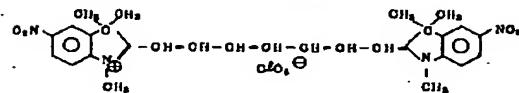
1-エチル-2、8、8-トリメチル-5-メチルスルfonyl-インドレニウムエトスルファート 2.6 g、2、5-ジアニリノメチレン-1-シクロベンチリデン-N、N-ジフェニルアンモニウムパークロレート



1.8 g、無水酢酸 7 ml、醋酸カリ 1 g の混合物を湯浴上 20 分間加熱反応させる。反応物を冷却後、水、メタノールで処理して 2.5 g の粗製物を得る。メタノールから再結晶して融点 248°C の赤銅色板状品を得る。

メタノール中の極大吸収波長は 730 nm。同様な方法で合成された本発明色素の代表例を第 1 表に示す。

ル-5、5'、ジニトロイントリカルボシアニンバークロレート(色素 No. 1)

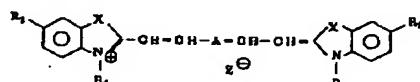


1、2、8、8-テトラメチル-5-ニトロイントレニウムメトスルファート 2.6 g、ペンタジエンジアニル 1 g、無水酢酸 20 ml 中湯浴上加熱すると結晶が析出して来る。冷却戻して 0.8 g の粗製色素を得る。これをメタノール 200 ml にとかし過塩素酸ナトリウム 0.4 g の熱水溶液を加え数分間煮沸する。析出した色素の過塩素酸塩を戻取、メタノールで洗浄して 0.2 g の色素を得る。融点 290°C 以上。DMF 含有メタノール中の吸収極大 760 nm。

実施例 2 1、1'-ジエチル-8、8、3'、3'-テトラメチル-5、5'-ジ(メチルスルfonyl)-1,2-エチレン-1,1-ジフェニルアミノ-インドトリカルボシアニンバークロレート(色素 No. 2)

- 4 -

第 1 表



色素番号	X	R ₁	R ₂	A	Z	吸収 極大	融点
1	O ¹⁾	NO ₂	O ₂ H ₂	a ¹⁾	SO ₃ CH ₃	765	231
4	O	NO ₂	O ₂ H ₂	a	SO ₃	770	243
5	O	NO ₂	O ₂ H ₂	a	SO ₃	785	191
6	O	NO ₂	O ₂ H ₂	a	7-O ²⁾	745	313
7	O	NO ₂	O ₂ H ₂	a	I	765	170
8	O	NO ₂	O ₂ H ₂	a	SO ₃	785	130
9	O	CH ₂ O ₂ S	O ₂ H ₂	a	SO ₃	755	168
10	S	NO ₂	O ₂ H ₂	a	SO ₃	795	196
11	S	NO ₂	O ₂ H ₂	b ²⁾	SO ₃	810	249
12	O	NO ₂	O ₂ H ₂	b	SO ₃	795	245
13	O	CH ₂ O ₂ S	O ₂ H ₂	b	SO ₃	760	221

1) a は -OH-OH-OH- を表す。

2) O は CH₂O₂S を表す。

3) b は を表す。

4) T₂O = SO₃

この表に見る如く、色素類のメタノール中の極大吸収波長は760～800 nm付近にあり、本色素類をポリビニルカルバゾールに添加したときはさらに吸収波長が長波長に移り視覚的にはほとんど着色を認めない。このことは直接式電子写真において特に優れている点である。

次に本発明の色素類のポリビニルカルバゾールに対する増感効果について述べる。

先づ感光材料の作製はモノクロルベンゼンにとかした8%のポリビニルカルバゾール溶液に、色素の0.1%クロロホルム溶液を1%のポリビニルカルバゾールに対して色素濃度が 1.5×10^{-8} モルになる様に加え充分に分散し、ITOの電極を蒸着したPETフィルム上に約200μm厚に塗布した。帶電特性の測定には、帶電試験機を用い、帶電+7 KV、15秒、暗域 5 sec 、光域 50 lux ($\times \frac{27}{7}\text{ rad}$)、20秒、クリーニング露光2万lux ($\times \frac{27}{7}\text{ rad}$)、8秒を行い、表面電位の変化より帶電電圧、感度(表面電位が1/2になるに必要な露光量)、暗感度の値および残留電位の大きさを

調べた結果を第2表に示す。

第2表 帯電特性測定結果

色 素	帶電電圧 (V)	感 度 (Lux. Sec.)	暗 感 度 (V/E5cc)	残 電 位 (V) 1)	照 射 後 残 電 位 (V) 2)
未増感	1.380	—	80	1.380	1.210
AS-1	920	16	90	40	0
AS-2	1.140	12	70	40	0
AS-3	1.120	12	70	40	0

1) 20秒露光後の残電位

2) 2万lux露光後のもの

第2表に示した様に本発明の新規色素類はポリビニルカルバゾールの増感剤として非常に優れた特性を示した。これは類似色素の増感力(特開昭48-54890)と比較してかなり優れており且また前述した如くポリビニルカルバゾールに色素を添加した時にはほとんど着色を認めないことと相まって直接式電子写真の増感剤として特に好ましい特性をもつものである。又本色素は一般の染料に比して吸収が鮮烈であるためフィルター色素としても好ましいものである。

特許出願人 株式会社 日本感光色素研究所